



Degradación Fotocatalítica de Naranja de Metilo mediante Ácido Tungstofosfórico Impregnado en Zeolitas NH₄ZSM5

Candelaria Leal Marchena^{1,3,*}, Silvina Gomez^{1,3}, Liliana Pierella^{1,3} y Luis Pizzio^{2,3}

¹ Grupo Zeolitas, CITEQ (Centro de Investigación y Tecnología Química), Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional. Maestro López esq. Av. Cruz Roja Argentina. (5016) Córdoba, Argentina.

² Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. J.J. Ronco” (CINDECA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CCT La Plata, CONICET, 47 No 257. (1900) La Plata, Argentina.

³ Conicet (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas), Argentina.

* Autor correspondiente. E-mail: cleal@scdt.frc.utn.edu.ar

Resumen - La degradación fotocatalítica mediada por materiales semiconductores es una alternativa exitosa y conveniente para el tratamiento de aguas residuales que contienen contaminantes orgánicos. Los heteropoliácidos con estructura tipo Keggin, como el ácido tungstofosfórico (TPA), poseen características fotocatalíticas similares a los fotocatalizadores. Sin embargo, presentan baja superficie específica y alta solubilidad en agua y solventes orgánicos. Para resolver este inconveniente se depositan sobre sólidos de elevada área superficial como las zeolitas.

Se realizó la incorporación de TPA mediante impregnación húmeda sobre zeolitas NH₄ZSM5 sintetizadas por el método hidrotérmico. Los materiales resultantes se caracterizaron por diferentes técnicas y fueron evaluados en la fotodegradación del colorante de tipo azódico, naranja de metilo (MO). Los efectos de la cantidad de catalizador, la cantidad de TPA depositado sobre la matriz, el agregado de H₂O₂ y el pH de la solución fueron evaluados. La fotoactividad se comparó con la de la sal (NH₄)₃[PW₁₂O₄₀].

Palabras claves: Zeolitas, Fotocatálisis, Heteropoliácidos

Abstract - Photocatalytic degradation mediated semiconductor materials is a successful and convenient alternative for the treatment of wastewater containing organic contaminants. The heteropolyacids with Keggin structure, like tungstophosphoric acid (TPA), present photocatalytic characteristics similar to photocatalysts. However, they present low surface area, and high solubility in water and organic solvents. To overcome this drawback, they are deposited on high surface area solids, such as zeolites.

The incorporation of TPA was performed by wet impregnation onto NH₄ZSM5 zeolites, synthesized by the hydrothermal method. The resulting materials were characterized by different techniques and were evaluated in the photodegradation of azodic type dye, methyl orange (MO). The effects of the amount of catalyst, the amount of TPA deposited on the matrix, the addition of H₂O₂ and the pH of the solution were evaluated. Photoactivity was compared with the salt (NH₄)₃[PW₁₂O₄₀].

Keywords: Zeolites, Photocatalysis, Heteropolyacids

INTRODUCCIÓN

La producción y emisión de agentes químicos contaminantes provenientes de actividades industriales y

domésticas es un problema que está ganando cada vez más relevancia debido al incremento de la generación de los mismos, afectando gravemente tanto el medio ambiente como la calidad de vida de los habitantes del entorno.

Las aguas residuales generadas por la industria textil contienen cantidades considerables de colorantes, especialmente de colorantes azoicos, y una enorme cantidad de sales inorgánicas. Es bien sabido que algunos colorantes azoicos y productos de degradación, tales como aminas aromáticas, son altamente cancerígenos. Además tienen persistencia en el ambiente y los métodos de eliminación convencionales (oxidación térmica, cloración, ozonización, entre otros) no son enteramente útiles debido a que oxidaciones o reducciones parciales pueden generar productos secundarios altamente tóxicos. Ante esta problemática la fotocatalisis heterogénea surge como una tecnología promisoría para la remoción de sustancias biorecalcitrantes.

La fotocatalisis es una tecnología ambientalmente atractiva para la destrucción de contaminantes orgánicos presentes en el agua, tales como compuestos aromáticos que presentan un riesgo potencial para el ambiente.

Muchos materiales semiconductores se han estudiado como fotocatalizadores, sin embargo, en términos de la actividad fotocatalítica. El TiO_2 es un semiconductor muy conocido debido a su alta actividad reportada, su estabilidad química y bajo costo (Herrmann, 2010; Sakthivel et al., 2004; Yeung et al., 2003; Van Grieken et al., 2002). Sin embargo los heteropoliácidos (HPA) están recibiendo más atenciones como fotocatalizadores dado que poseen características fotocatalíticas similares a los fotocatalizadores. El más conocido y estudiado es el ácido tungstofosfórico (TPA).

Algunos de los principales inconvenientes de los HPA están relacionados con su alta solubilidad en agua y solventes oxigenados, lo que dificulta su separación del medio de reacción y reutilización, y su superficie específica relativamente baja ($1\text{--}10\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Pizzio y Blanco, 2003).

Soportar los HPA en sólidos de gran área superficial resulta un método útil para mejorar las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los materiales, y permite lograr heterogeneidad en los sistemas de reacción.

Se ha informado que la actividad catalítica de los HPA soportados depende, entre otros factores, de: el tipo de soporte, la concentración y la naturaleza de las especies químicas presentes y su grado de interacción con el soporte (Blanco y Pizzio, 2010; Okuhara et al., 1996). Los sólidos ácidos, como SiO_2 y zeolita NaY, se emplearon en la preparación de fotocatalizadores heterogéneos con polioxometalatos (Ozer y Ferry, 2002). De acuerdo con Ozer y Ferry, el uso de zeolitas como soporte mejora la concentración local del sustrato oxidable y estabiliza el estado de transferencia de carga y las especies transitorias como el OH^\bullet .

La zeolita ZSM5 es un aluminosilicato microporoso que posee canales tubulares bien definidos, ofrece gran superficie, estructura porosa única y mediante el intercambio iónico es posible modificar sus propiedades para la utilización en el diseño de sistemas fotocatalíticos eficientes. Se ha reportado que las zeolitas poseen propiedades fotofísicas, tales como control de transferencia de carga y procesos de transferencia de electrones, y la estabilización de las especies redox generadas fotoquímicamente.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en la actividad fotocatalítica de la zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ impregnada con TPA. La reacción, de interés ambiental, consiste en la degradación fotocatalítica de naranja de metilo (MO). Se evaluaron los efectos de la cantidad de catalizador, la cantidad de TPA depositado sobre la matriz, el agregado de H_2O_2 y el pH de la solución. La fotoactividad se comparó con la de la sal $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$.

EXPERIMENTAL

Síntesis de los catalizadores

La zeolita ZSM5 ($\text{Si}/\text{Al} = 17$) se obtuvo por el método de síntesis hidrotérmica. Se utilizó una solución acuosa de aluminato de sodio como fuente de aluminio, anhídrido silícico como fuente de silicio, e hidróxido de tetrapropilamonio como agente plantilla. El gel obtenido, de $\text{pH} > 9$, se mantuvo a $120\text{--}160^\circ\text{C}$ durante 12-16 días a presión autogenerada. El producto final se filtró, lavó con agua destilada y se secó a 110°C durante 12 h. El agente plantilla se desorbió en atmósfera de N_2 ($20\text{ml}/\text{min}$) a temperatura de 500°C y posteriormente se

calcinó en aire a igual temperatura por 12 h para obtener la zeolita Na-ZSM5. La forma amónica ($\text{NH}_4\text{ZSM5}$) se preparó a partir de la forma sódica mediante intercambio iónico con una solución de cloruro de amonio (1M) durante 40 h a 80°C.

Las soluciones de TPA se prepararon a partir $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$ (Fluka p.a.) utilizando agua destilada como disolvente. La incorporación de TPA sobre la matriz zeolítica se realizó por impregnación húmeda en un evaporador rotatorio a 80°C. La cantidad de TPA depositado sobre la superficie de la zeolita se varió con el fin de obtener una concentración de TPA 5, 10, 20 y 30 (%p/p), se nombraron $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA05}$, $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA10}$, $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA20}$ y $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA30}$, respectivamente.

La síntesis de la sal amónica del ácido tungstofosfórico, $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, se realizó a partir de una solución acuosa de cloruro de amonio que se gotea a una solución 50/50 de etanol/agua de TPA. Durante el procedimiento la solución se mantuvo a temperatura constante de 25°C. La solución resultante se envejeció durante 30 minutos. Luego se secó a 55°C con un evaporador rotatorio al vacío (Ito et al., 1997).

Caracterización

Los materiales obtenidos fueron caracterizados empleando las siguientes técnicas:

Área superficial (BET) a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 obtenidas utilizando un equipo Micromeritics PulseChemisorb 2700.

Difracción de rayos X (XRD) de polvo en un difractómetro Philips PW 3020 empleando radiación $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda 0.15418 nm. Los datos de difracción se recogieron entre $2\theta=5-50^\circ$, a intervalos de 0.1° y velocidad de 2° por min.

Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro JASCO 5300. Para la región de absorción de la red (400-1400 cm^{-1}) se empleó la técnica de pastillas al 0.05% de material zeolítico en BrK.

Resonancia magnética nuclear (NMR 31P) registrado en un equipo Bruker Avance II frecuencia de 31P, 121Mhz, frecuencia de protones 300,13 MHz. Se empleó como referencia externa ácido fosfórico al 85%.

Actividad Catalítica

La evaluación catalítica de los materiales se realizó en la reacción de degradación fotocatalítica de MO utilizando como fuente luminosa una lámpara de mercurio de 125 W de alta presión colocada dentro de una camisa de vidrio Pirex termostatzada mediante la circulación de agua, sumergida en la solución de MO ($8 \times 10^{-6}\text{M}$) contenida en un reactor de 500ml, en la cual se mantiene suspendido el catalizador mediante agitación y se burbujea aire en forma continua.

Se tomaron muestras (3ml) a diferentes intervalos de tiempo y se filtraron usando un adaptador de jeringa Millipore (porosidad 0,45 μm). La variación de la concentración de MO se siguió mediante un espectrofotómetro UV-visible JASCO 7800 de doble haz a una longitud de onda de $\lambda=464\text{nm}$.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores obtenidos del área superficial (S_{BET}) de los materiales sintetizados, junto con la zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$ y TPA, se enumeran en la Tabla 1. Los valores de S_{BET} disminuyen con el incremento de contenido incorporado de TPA. Teniendo en cuenta que el anión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ tiene un diámetro de 1,2 nm (Izumi et al., 1983), la disminución progresiva de S_{BET} podría deberse a la obstrucción de los poros de la zeolita $\text{NH}_4\text{ZSM5}$.

Catalizador	S _{BET} (m ² /gr)
TPA	1,3
NH ₄ ZSM5	355
NH ₄ ZSM5TPA05	337
NH ₄ ZSM5TPA10	335
NH ₄ ZSM5TPA20	322
NH ₄ ZSM5TPA30	323

Tabla 1 - Valores de área superficial

Los patrones de XRD de las muestras NH₄ZSM5TPA05, NH₄ZSM5TPA10, NH₄ZSM5TPA20 y NH₄ZSM5TPA30 muestra la presencia de los picos característicos de la zeolita NH₄ZSM5, aunque la intensidad ha disminuido levemente. Los patrones de difracción también presentan un conjunto de picos adicionales, que son diferentes de los presentados por TPA, su hidrato, TPA.23H₂O u otras fases cristalinas resultantes de la transformación (Mioc et al., 1994). Estos picos son similares a los presentados por la sal (NH₄)₃[PW₁₂O₄₀], cuya formación se debe a la interacción de los aniones [PW₁₂O₄₀]³⁻ con [NH₄]⁺ presente en la zeolita (Fig. 1).

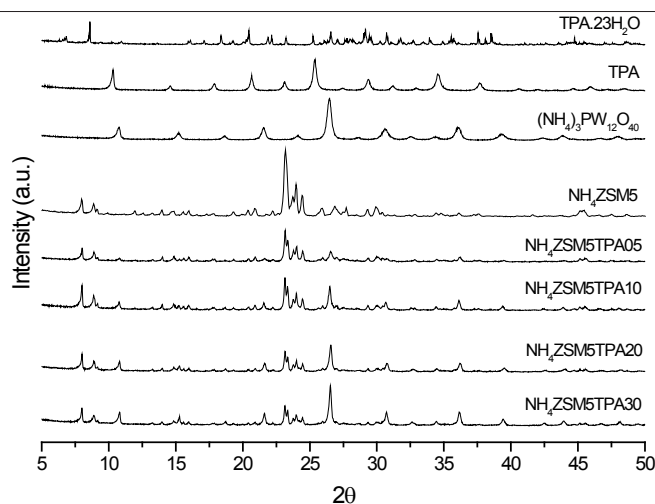


Figura 1 - Patrón de Difracción XRD de TPA, TPA.23H₂O, (NH₄)₃[PW₁₂O₄₀] y las muestras impregnadas

El espectro FTIR del TPA muestra las bandas características de la estructura tipo Keggin a 1081, 982, 888, 793, 595 y 524 cm⁻¹. De acuerdo con la literatura (Rocchiccioli-Deltcheff y Thouvenot Franck, 1976). Las cinco primeras se asignan a estiramiento P-O_a, W-O_d, W-O_b-W, W-O_c-W y deformación O_a-P-O_a respectivamente. Los subíndices hacen referencia a los oxígenos que sirven de puente a W pertenecientes a octaedros WO₆ que comparten un vértice (b) o una arista (c) y a los oxígenos terminales (d).

El espectro de la sal (NH₄)₃[PW₁₂O₄₀], además de las bandas asignadas al anión de Keggin, presenta una banda a 1415cm⁻¹ asignado al estiramiento N-H.

En las muestras impregnadas, además de las señales de la matriz de la zeolita, se observan las bandas asignadas al estiramiento P-O_a y W-O_b-W y cuya intensidad aumenta con el aumento en el contenido de TPA (Fig. 2).

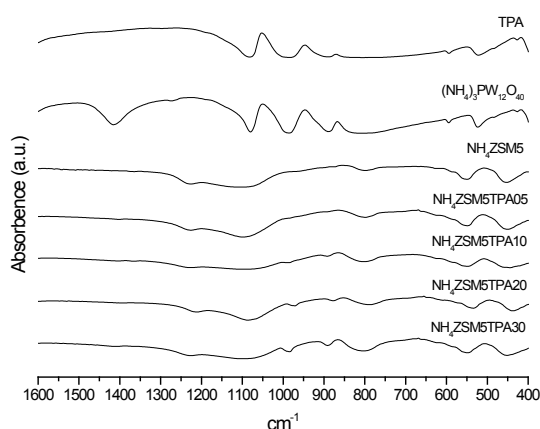


Figura 2 - Espectro FTIR de las muestras TPA, $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ y las muestras impregnadas

Mediante Resonancia Magnética Nuclear (NMR ^{31}P) se pudo determinar que para las muestras $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA05}$ y $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA10}$ se encuentran presentes las señales a -15,2 y -13,4ppm. Estas señales se asignan a la presencia del anión $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, y la especie dimérica $[\text{P}_2\text{W}_{21}\text{O}_{71}]^{6-}$, respectivamente (Massart et al., 1977). Para las muestras $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA20}$ y $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA30}$ se observó sólo la señal correspondiente al anión. Para todas las muestras impregnadas la señal a -15,2ppm, correspondiente al anión, es la más intensa, mientras que la señal de dimérica disminuye hasta desaparecer prácticamente con el aumento del contenido de TPA, comprobándose la no formación de la especie lacunar $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, producto de la descomposición del anión Keggin.

Se evaluó el efecto de la concentración de catalizador en el porcentaje de decoloración, variando la cantidad entre 0,25 a 1 g/l (Fig. 3) para el catalizador $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA30}$. El porcentaje de decoloración aumentó de 33 a 90%, con aumento de la concentración de catalizador hasta un máximo de 0,75 g/l, y luego disminuyó con el aumento de la concentración de catalizador. Se sugiere que el aumento de catalizador proporciona más sitios reactivos lo que se ve reflejado en una mejora en el porcentaje de decoloración; a mayor cantidad de catalizador, aunque los sitios activos aumentan, la solución se vuelve turbia y opaca, lo que reduce la penetración de la luz y lleva a la disminución de la disponibilidad de sitio activo.

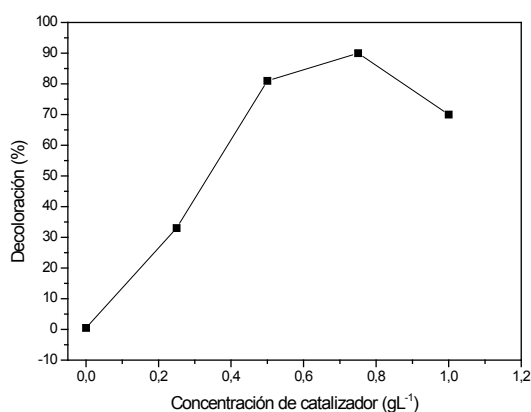


Figura 3 - Porcentaje de decoloración de solución de MO en relación a la concentración de catalizador.
Catalizador: $\text{NH}_4\text{ZSM5TPA30}$, $[\text{MO}]$: 8.10-6M, Tiempo de reacción: 240min

Con respecto a la cantidad de TPA impregnado, se observó que un incremento en la actividad fotocatalítica de degradación de MO aumenta con el incremento de la cantidad de TPA incorporado, obteniéndose la máxima degradación con una incorporación del 30%p/p.

El efecto del agregado de H_2O_2 se evaluó en un rango de 5-30mM. Los resultados se ilustran en la Fig. 4. Se observa un aumento de la degradación con aumento de la concentración de H_2O_2 , con un máximo entre 5 y 10mM, y luego disminuye sin relevancia significativa. En el proceso de degradación fotocatalítica, la adición de H_2O_2 resulta beneficiosa para la formación de radicales hidroxilo. Los radicales hidroxilo son una especie oxidante fuerte y fundamental en el proceso fotocatalítico. Sin embargo, a mayores concentraciones de H_2O_2 , la concentración de radicales hidroxilo es mayor, haciendo que la recombinación de éstos sea más rápida, disminuyendo la actividad.

Los resultados obtenidos de la evaluación del pH de la solución sobre el porcentaje de degradación se observan en la Tabla 2.

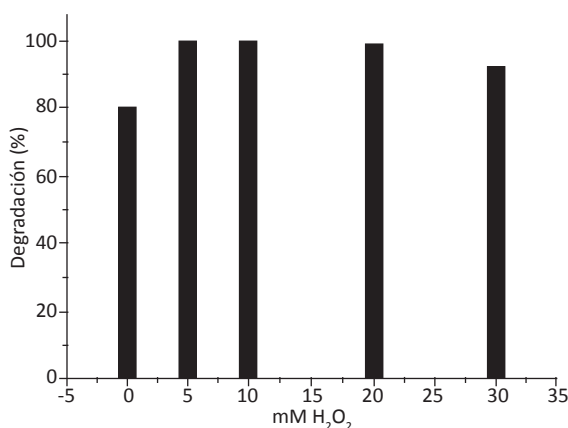


Figura 4 - Efecto del agregado de H_2O_2 . Catalizador: $NH_4ZSM5TPA30$, $[MO]$: 8.10-6M, Tiempo de reacción: 240min. Cantidad: 0.5g/l

pH	Degradación (%)
2,5	91
4,7	90
9,7	32

Tabla 2 - Influencia del pH en la degradación de MO

La degradación es mayor en condiciones ácidas que en condiciones alcalinas. El cambio de pH afecta las propiedades de la superficie del catalizador y el comportamiento de adsorción de los compuestos orgánicos. A pH por debajo del punto isoelectrico de NH_4ZSM5 ($z_{pc} = 5,25$) la superficie se carga positivamente, y en condiciones ácidas la superficie adsorbe al MO y facilita la reacción de degradación.

La actividad catalítica de la sal $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$ se evaluó en las mismas condiciones experimentales a fines de comparar los resultados con los de los materiales impregnados. La cantidad de $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$ se fijó con el fin obtener una cantidad TPA similar a la contenida en la muestra $NH_4ZSM5TPA30$. La concentración MO disminuyó en un 63% a los 240 minutos de reacción. Este resultado es inferior al obtenido utilizando

NH₄ZSM5TPA30. El comportamiento catalítico bastante pobre de la sal (NH₄)₃[PW₁₂O₄₀] podría ser debido a la menor área de superficie específica de la sal de amonio (125m²/g) en comparación con NH₄ZSM5TPA30 muestra (323 m²/g).

CONCLUSIONES

Los catalizadores basados en TPA soportados sobre zeolita NH₄ZSM5 fueron preparados por impregnación húmeda. Los resultados de FTIR y RMN ³¹P indicaron que las especies principales presentes en las muestras en el anión [PW₁₂O₄₀]³⁻, y en menor proporción la especie dimérica, [P₂W₂₁O₇₁]⁶⁻.

El área superficial de las muestras disminuyó con la aumento del contenido de TPA como resultado del bloqueo de los poros de zeolita.

Se evaluaron diversas variables y, a partir de los resultados, se observó que las mejores condiciones de reacción fueron: solución de MO a pH ácido (pH > 5), con una cantidad incorporada de 30%p/p de TPA y 0,75g/l de catalizador. El agregado de H₂O₂ facilita la generación de •OH y promueve la eficiencia de la fotodegradación. Los catalizadores preparados en este estudio fueron adecuados en la degradación fotocatalítica del colorante azódico MO, permitiendo obtener fotocatalizadores de fácil separación y reutilización.

REFERENCIAS

- Herrmann, *Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions*. *Appl. Catal B: Environ.* 99 461-468 (2010).
- Sakthivel, Shankar, Palanichamy, Arabindoo, Bahnemann, Murugesan, "Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst." *Water Res.* 38, Issue 13 3001-3008 (2004).
- Yeung, Yau, Maira, Coronado, Soria, Yue, "The influence of surface properties on the photocatalytic activity of nanostructured TiO₂." *J. Catal.* 219, Issue 1 107-116 (2003).
- Van Grieken, Aguado, López-Muñoz, Marugán, "Synthesis of size-controlled silica-supported TiO₂ photocatalysts" *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148, Issues 1-3, 315-322 (2002).
- Pizzio, Blanco, "Isoamyl acetate production catalyzed by H₃PW₁₂O₄₀ on their partially substituted Cs or K salts", *Appl. Catal. A* 255, 265-277, (2003).
- Blanco, Pizzio, "Properties of mesoporous tungstosilicic acid/titania composites prepared by sol-gel method". *Appl. Surf. Sci.* 256, 315-322 (2010).
- Okuhara, Mizuno, Misono, "Catalytic Chemistry of Heteropoly Compounds." *Adv. Catal.* 41 113-252 (1996).
- Ozer, Ferry, "Photocatalytic oxidation of aqueous 1, 2-dichlorobenzene by polyoxometalates supported on the NaY zeolite." *J. Phys. Chem. B* 106 4336-4342 (2002).
- Ito, Inumaru, Misono, "Structure of Porous Aggregates of the ammonium salt of dodecatungstophosphoric acid, (NH₄)₃PW₁₂O₄₀: unidirectionally oriented self-assembly of nanocrystallites". *J. Phys. Chem. B*, 101, 9958-9963 (1997).
- Izumi, Matsuo, Urabe, "Efficient homogeneous acid catalysis of heteropoly acid and its characterization through ether cleavage reactions." *J. Mol. Catal.* 18, Issue 3, 299-314 (1983).
- Mioc, Dimitrijevi, Davidovic, Nedic, Mitrovic, Colomban, "Thermally induced phase transformations of 12-tungstophosphoric acid hydrate, synthesis and characterization of PW₈O₂₆-type bronzes." *J. Mater. Sci.*, 29, Issue 14 3705-3718 (1994).
- Rocchiccioli-Deltcheff, Thouvenot, Franck, "Spectres i.r. et Raman d'hétéropolyanions α-XM₁₂O₄₀n- de structure de type Keggin (X=BIII, SiIV, GeIV, PV, AsV et M=WVI et MoVI)." *Spectrochim. Acta*, 32A 587-597 (1976).
- Massart, Contant, Fruchart, Ciabrini, Fournier, "³¹P NMR Studies on Molybdic and Tungstic Heteropolyanions. Correlation between Structure and Chemical Shift." *Inorg. Chem.* 16, 11 2916-2921 (1977).